

ESTRUCTURAS ZEOLÍTICAS FAU Y LTA OBTENIDAS A PARTIR DE CENIZAS VOLCÁNICAS

Jorge D. Monzón^{1*}, Maximiliano R. Gonzalez¹, Mercedes Muñoz¹, Andrea M. Pereyra^{1,2}, Elena I. Basaldella¹

¹ Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas Dr. J.J. Ronco (CINDECA) (CONICET-CIC-UNLP), 47 N° 257, B1900 AJK, La Plata, Argentina.

² Universidad Tecnológica Nacional, 60 y 124, 1900, La Plata, Argentina.
*e-mail: jorgemonzon@quimica.unlp.edu.ar

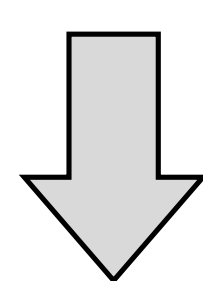
INTRODUCCIÓN

La obtención de materiales zeolíticos a partir residuos naturales o industriales aluminosilíceos depende sensiblemente de la composición química y mineralógica de los materiales de partida [1]. El grado de conversión obtenido después de la síntesis está limitado por la efectividad de los pretratamientos de activación que conducen a transformar las fases presentes en el mineral de partida en estructuras reactivas convertibles en zeolitas. Adicionalmente, el ajuste de la composición del batch de reacción es una etapa fundamental que permitirá sintetizar un tipo de zeolita en particular. En este trabajo, los estudios desarrollados incluyeron la evaluación de las condiciones de síntesis para la producción de zeolitas A y X a partir de cenizas volcánicas provenientes del sur de Argentina. Se determinó el cambio de la reactividad de las cenizas ejercido por el procedimiento de activación denominado fusión alcalina. Los sólidos de partida se activaron por separado, luego se envejecieron en un medio alcalino de composición determinada, para posteriormente realizar la síntesis hidrotérmica en condiciones controladas de temperatura a presión autógena.

EXPERIMENTAL

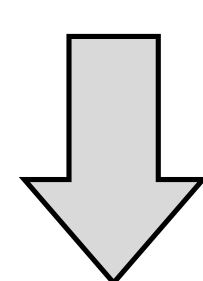
Materia prima

Se utilizó como materia prima la ceniza volcánica (VA) de Caulle Puyehue-Cordón (complejo volcánico ubicado en Chile). En particular, el material piroclástico pertenece a la erupción que tuvo lugar en junio de 2011.



Pretratamiento

La ceniza VA se sometió a un tratamiento previo de calcinación con Na₂CO₃, según se indica en la Tabla 1. El procedimiento involucró preparar las mezclas de ceniza/carbonato = 1 (en peso) por sonicación. Luego de 5 min, la mezcla se calcinó en un horno en condiciones estáticas a 800°C durante 12 h (muestra VAC).



Síntesis hidrotérmica

Las cantidades de Al₂O₃, SiO₂, Na₂O y H₂O en la solución de activación se ajustaron para obtener zeolita X y zeolita A, Tabla 1. Así, la mezcla de activación fue preparada con cantidades apropiadas de NaOH (Carlo Erba p.a.), solución comercial de NaAlO₂ y agua desionizada. Cada mezcla de reacción se mezcló durante 30 min y se dejó en reposo a temperatura ambiente durante 48 h. Luego, la mezcla de reacción se colocó en un horno de convección forzada a 100°C. El curso de la reacción fue seguido tomando alícuotas en diferentes tiempos, 3, 6 y 24 h. Los productos sólidos obtenidos se lavaron hasta pH=10 y se secaron en un horno a 110°C.

Tabla 1. Identificación de los sólidos, pretratamientos y composición del batch de síntesis.

Ceniza	Pretratamiento			Solución de activación (g)			Tiempo de reposo (h)	Producto obtenido
	VA/Na ₂ CO ₃ (p/p)	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	H ₂ O	Al ₂ O ₃	Na ₂ O		
VA	-	-	-	88,8	2,1	4,4	48	XVAS
VA	-	-	-	101,5	5,4	12,6	48	AVAS
VAC	1	800	12	88,8	1,7	6,7	48	XVA
VAC	1	800	12	101,5	5,4	12,6	48	AVA

RESULTADOS

A lo largo de todo el proceso, la evolución de las fases sólidas fue observada por difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de barrido (SEM). La activación alcalina aplicada sobre cenizas cristalinas condujo a la disolución del cuarzo y la plagioclasa con el desplazamiento concomitante de iones compensadores, seguido de la reorganización de las especies de Al y Si en nuevos polimorfos de NaAlSiO₄ (nefelina y low carnegieita). Luego del adecuado ajuste del batch de síntesis se observó que cuanto mayor fue el contenido de nefelina y low carnegieita en las muestras intermedias obtenidas después del envejecimiento, mayores fueron las conversiones resultantes en zeolita A o X. Por otro lado, muestras sin ningún tratamiento generaron zeolita P o hidroxisodalita, quedando plagioclasa remanente.

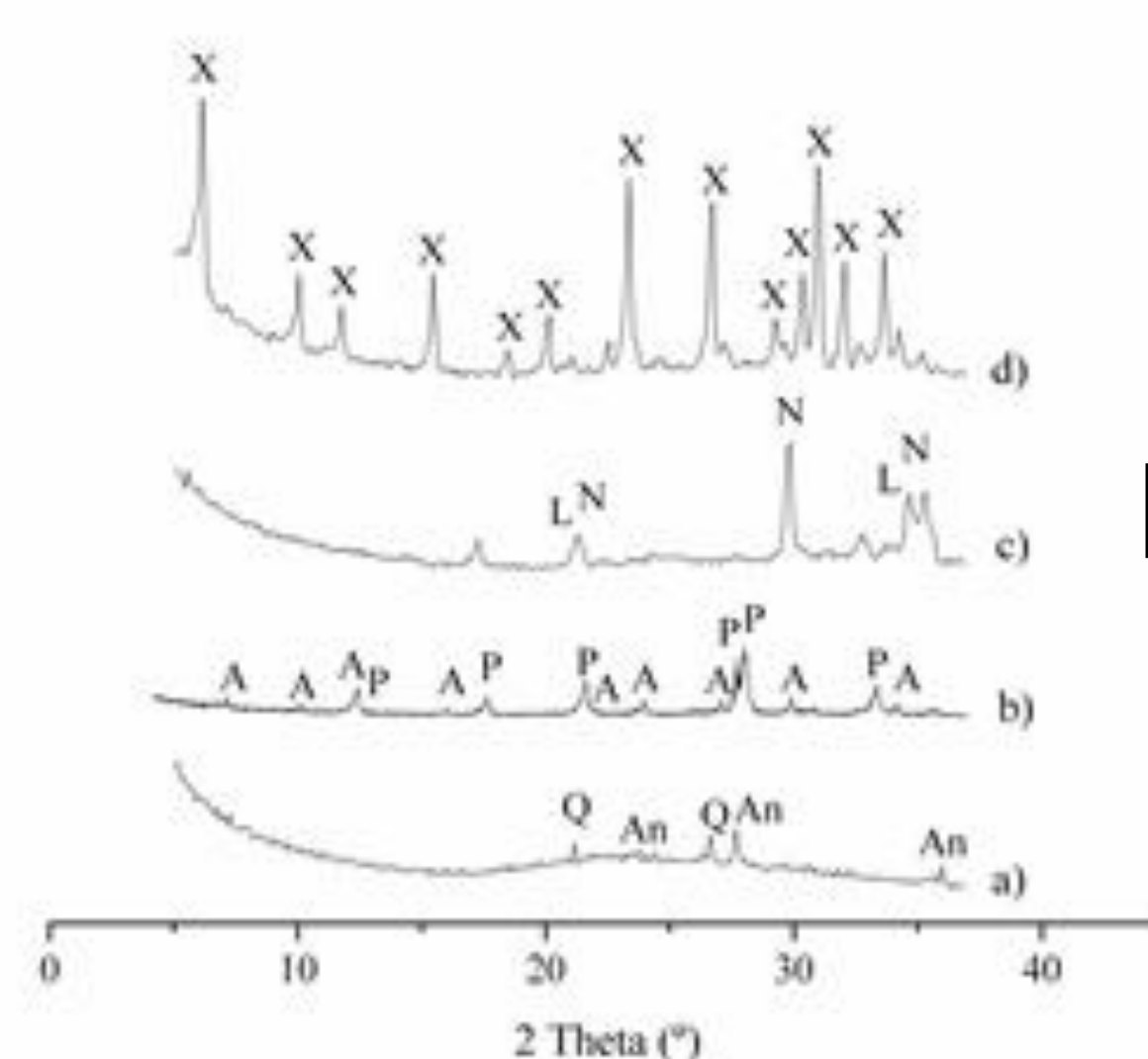


Figura 1. Diagramas de difracción de rayos X para la reacción de obtención de zeolita X. a) VA, b) producto de reacción obtenido a partir de VA luego de 24 h de síntesis (XVAS), c) sólido VAC después de 48 h de reposo. d) zeolite X obtenida a partir de VAC luego de 24 h de reacción (XVA). An: andesina, Q: cuarzo, L: low-carnegieita, N: nefelina, A: Zeolita A, P: Zeolita P.

“Luego de las 6 h de reacción se observó la ausencia de los picos correspondientes a N y L, y un aumento en las intensidades de los picos correspondientes a la zeolita X, obteniéndose máxima conversión a las 24 h de reacción. (Fig. 1, curva d).”

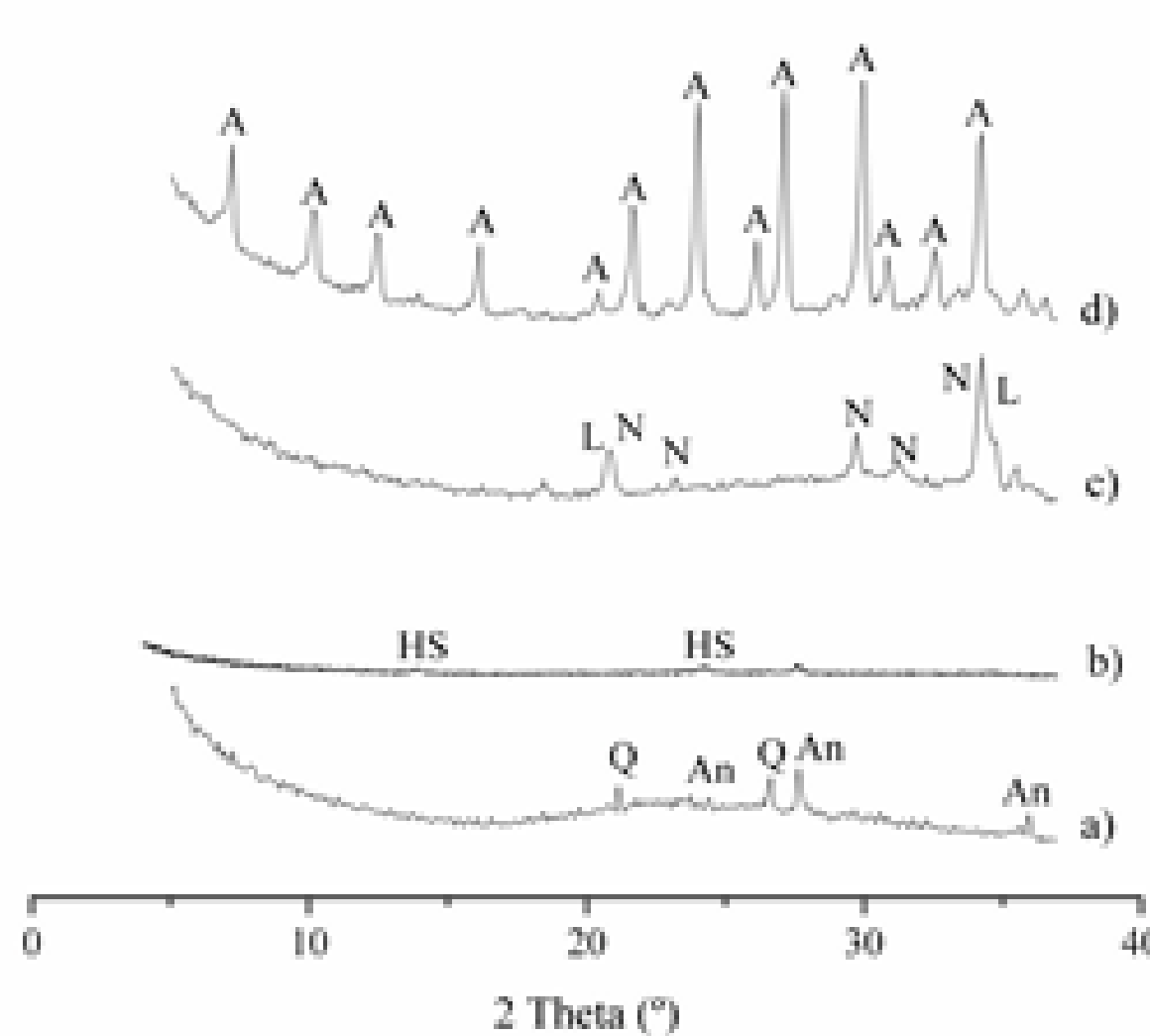


Figura 2. Diagrama de difracción de rayos X para la reacción de obtención de zeolita A. a) VA, b) producto de reacción para las cenizas volcánicas sin tratamiento de activación luego de 3 h de reacción (AVAS), c) VAC luego de 48 h de reposo, y d) zeolita A a las 3 h de reacción utilizando VAC (AVA).

“El difractograma obtenido a las 3 h de reacción para la muestra AVA (curva 2d) mostró claramente la formación de picos de zeolita A de elevada intensidad”.

Figura 3. Imagen SEM de la muestra AVA (1000X).

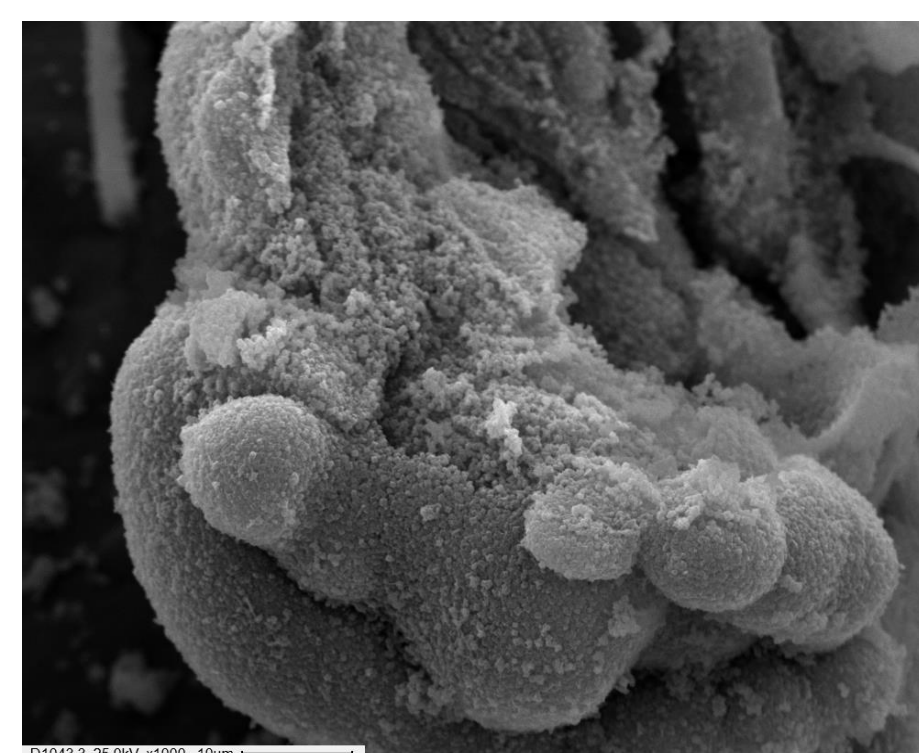
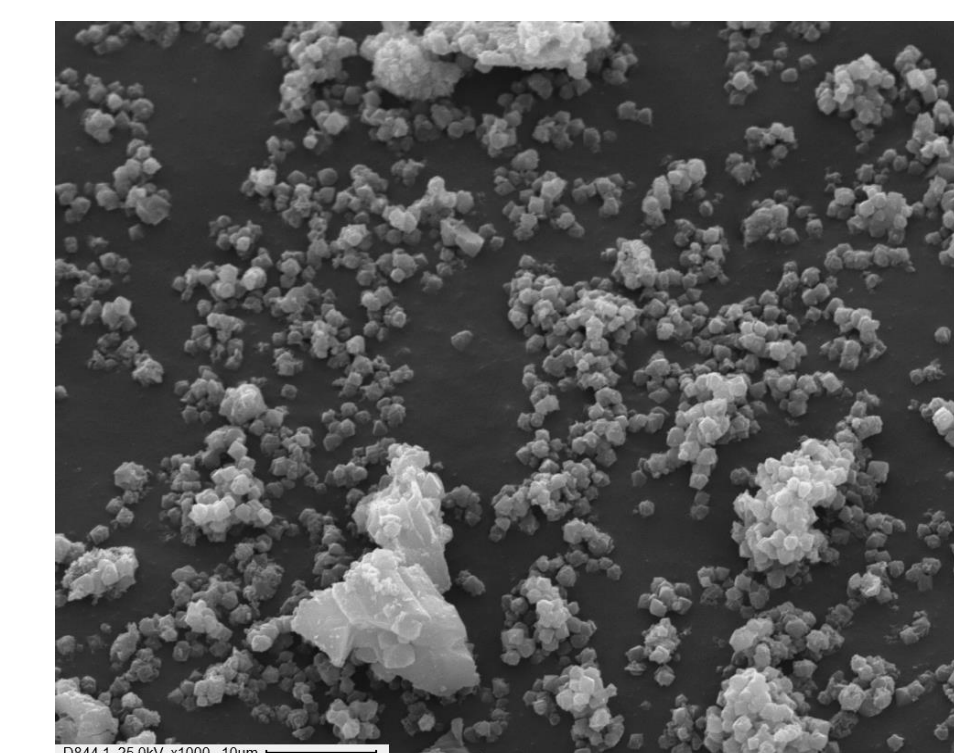


Figura 4. Imagen SEM de la muestra XVA (1000X).



CONCLUSIONES

La obtención de zeolitas A y X a partir de cenizas volcánicas activadas por fusión alcalina se favorece utilizando la fracción del material con alto contenido en cuarzo y plagioclasa. Por el contrario, usando el mismo método de activación, las fracciones gruesas no cristalinas conducen a bajas conversiones en estas zeolitas.

Referencias

1) Monzón J.D., Pereyra A.M., Conconi M.S., Basaldella E.I., Journal Environmental Chemical Engineering, 2017, 5, 1548-1553